

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-053879

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl.

B32B 7/02  
H05K 3/46

(21)Application number : 2001-295698

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.2001

(72)Inventor : KAWASAKI MASAFUMI  
WAKIZAKA YASUHIRO  
KANDA NAOKI

(30)Priority

Priority number : 2001168806

Priority date : 04.06.2001

Priority country : JP

(54) CIRCUIT BOARD AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a circuit board in which the adhesiveness between electrical insulation layers is high and the interlaminar electric resistance is low.

SOLUTION: An inner-layer base constituted of the electrical insulation layer (1) and a conductor circuit (a) formed on the surface of the layer (1) is brought into contact with a corrosive or a plasma and then with a thiol compound to form a primer layer. Subsequently a sheet or a film prepared by molding a curable resin composition containing an alicyclic olefin polymer is cured to form the electrical insulation layer (2). Thereby the multilayer circuit board is manufactured.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-53879

(P2003-53879A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02	1 0 4 4 F 1 0 0
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	S 5 E 3 4 6
			T

審査請求 未請求 請求項の数 7 ○ L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2001-235696(P2001-235696)	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成13年9月27日 (2001.9.27)	(72) 発明者	川崎 肇史 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願2001-168808(P2001-168808)	(72) 発明者	藤坂 康寿 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(32) 優先日	平成13年6月4日 (2001.6.4)	(72) 発明者	神田 啓樹 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回路基板及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電気絶縁層間の密着性が高く、且つ層間電気抵抗の低い回路基板を提供する。

【解決手段】 電気絶縁層 (1) と、その表面に形成された導電体回路 (a) とからなる内層基板を露食剤あるいはプラズマと接触させた後、チオール化合物と接触させてプライマー層を形成させ、次いで脂環式オレフィン重合体を含む硬化性樹脂組成物を成形してなるシート又はフィルムを硬化させて電気絶縁層 (2) を形成して、多層回路基板を製造する。

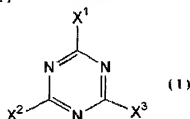
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気絶縁層（1）とその表面に形成された表面粗さR aが0.1～5 μmに調整された導電体回路（a）とからなる内層基板に、チオール化合物を主材料とするプライマー層が形成され、当該プライマー層の表面に脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層（2）が形成されてなる回路基板。

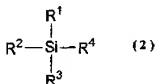
【請求項2】 チオール化合物が、次式（1）もしくは次式（2）で表される化合物又はこれらのアルカリ金属塩である請求項1記載の回路基板。

【化1】



（式（1）中、X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>は、それぞれ独立して-SH、-SR又は-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>（R、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～5の直鎖又は分枝のアルキル基である）であり、これらのうち少なくとも一つは-SHである）

【化2】



（式（2）中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立して-OR（Rは炭素数1～5の直鎖又は分枝のアルキル基である）又は-SHを1つ以上有する炭素数1～5の直鎖又は分枝のアルキル基であり、これらのうち少なくとも一つは-SHを1つ以上有する炭素数1～5の直鎖又は分枝のアルキル基である。）

【請求項3】 電気絶縁層（1）が脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなるものである請求項2記載の回路基板。

【請求項4】 電気絶縁層（1）又は（2）が、脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物を成形してなるシート又はフィルムが硬化したものである請求項1～3のいずれかに記載の回路基板。

【請求項5】 更に電気絶縁層（2）の上に導電体回路（b）が形成されてなる請求項1～4のいずれかに記載の回路基板。

【請求項6】 電気絶縁層（1）と、その表面に形成された導電体回路（a）とからなる内層基板を両食料と接

(2)

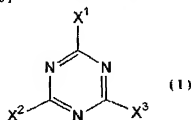
特開2003-53879

2

触させて、導電体回路（a）の表面粗さR aを0.1～5 μmに調整した後、チオール化合物と接触させてプライマー層を形成する工程と、当該プライマー層を形成した後に脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物を成形してなるシート又はフィルムを硬化させて電気絶縁層（2）を形成する工程とを有する回路基板の製法。

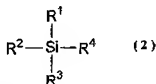
【請求項7】 チオール化合物が、次式（1）もしくは次式（2）で表される化合物又はこれらのアルカリ金属塩である請求項6記載の回路基板の製法。

【化3】



20 （式（1）中、X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>は、それぞれ独立して-SH、-SR又は-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>（R、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～5の直鎖又は分枝のアルキル基である）であり、これらのうち少なくとも一つは-SHである）

【化4】



30 （式（2）中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立して-OR（Rは炭素数1～5の直鎖又は分枝のアルキル基である）又は-SHを1つ以上有する炭素数1～5の直鎖又は分枝のアルキル基であり、これらのうち少なくとも一つは-SHを1つ以上有する炭素数1～5の直鎖又は分枝のアルキル基である。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】本発明は、回路基板に関し、さらに詳しくは、導電体回路と電気絶縁層との間や電気絶縁層間の密着性が高く、且つ回路を流れる高周波信号にノイズが入りにくい回路基板に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、多機能化に伴って、電子機器に用いられている回路基板も、より高密度化が要求されるようになってきている。回路基板の高密度化の一般的な手法として、回路基板を多層化することが良く知られている。多層化された回路基板（多層回路基板）は、通常、電気絶縁層（1）と、その表面に形成された

(3)

特開2003-53879

3

導電体回路 (a) とからなる内層基板上に、電気絶縁層 (2) を積層し、当該電気絶縁層 (2) の上に導電体回路 (b) を形成することによって、必要に応じて、さらに電気絶縁層と導電体回路を複数積層することによって得られる。

[0003] 多層回路基板内の導電体回路相互間は、通常、電気絶縁層で絶縁されているが、回路相互間を必要に応じて通導するためにビアホールなどの配線と接続している部分もある。導電体回路と電気絶縁層の密着性や電気絶縁層間の密着性が不十分であると、導電体回路と電気絶縁層との間にすき間が生じ、そこに水蒸気などが侵入すると電気絶縁性が低下することがある。また、ビアホールに負荷がかかりすぎて、断裂することもある。[0004] そこで、内層基板上の導電体回路を粗面化し、アンカー効果を生じさせることによって、その上に積層される電気絶縁層との密着性を向上させる方法が知られている。近年、より高い密着性を得るため、粗面化後、ヤードリンドキシルキラルコキシラン化合物 (特開平10-075058号公報) などでプライマー層を形成させることが提案されている。

[0005]

[発明が解決しようとする課題] ところで脂環式オレフィン重合体は、層間絶縁抵抗性の良好な電気絶縁層を与えることのできる重合体として知られている (特開平8-259784号公報など) が、導電体回路と電気絶縁層との間や電気絶縁層間の密着性 (以下、単に密着性といふことがある) に関しては、近年の高い要求を必ずしも満足させることができないのが現状である。上述した公報にてアクリル樹脂を電気絶縁層とした場合、プライマー層にヤードリンドキシルプロピルトリメトキシランを用いると密着性を向上させることが記載されている。しかしながら、本発明者らが検討したところ、このプライマー層は、脂環式オレフィン重合体を含有する電気絶縁層については、密着性を向上させる効果を示さず、既知られているプライマー層が必ずしも脂環式オレフィン重合体を含有する電気絶縁層の密着性向上に有効ではないことを確認した。本発明の目的は、密着性が高く、且つ層間絶縁抵抗性の低い脂環式オレフィン重合体を含有する電気絶縁層を有する回路基板を提供することにある。本発明者らは、この目的を達成するために鋭意研究した結果、内層基板の導電体回路を粗面化処理し、次いでチオール化合物からなるプライマー層を形成させた時に、この目的を達成できると見いだし、この見地に基いて本発明を完成するに至った。

[0006]

[課題を解決するための手段] かくして、本発明によれば、電気絶縁層 (1) と、その表面に形成された、表面粗さ  $R_a$  が  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  に調整された導電体回路 (a) とからなる内層基板上に、チオール化合物を主材料とするプライマー層と、当該プライマー層の表面に形

成された、脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層 (2) とが形成されてなる回路基板が提供され、また、電気絶縁層 (1) と、その表面に形成された導電体回路 (a) とからなる内層基板を溶剤と接触させて、導電体回路 (a) の表面粗さ  $R_a$  を  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  に調整した後、チオール化合物と接触させてプライマー層を形成する工程と、当該プライマー層を形成した後に脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物を成形してなるシート又はフィルムを硬化させて電気絶縁層 (2) を形成する工程とを有する回路基板の製法が提供される。

[0007]

[発明の実施の形態] 本発明の回路基板は、電気絶縁層と導電体回路とが積層されてなる内層基板に、プライマー層と電気絶縁層とが積層された構造を有するものであり、電気絶縁層と導電体回路とが積層された多層回路基板であってもよい。本発明に使用される内層基板は、電気絶縁層 (1) の表面に、表面粗さ  $R_a$  が  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  に調整された導電体回路 (a) が形成されたものである。

[0008] 本発明に関わる電気絶縁層 (1) は、公知の電気絶縁材料 (例えば、脂環式オレフィン重合体、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、(メタ) アクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジニ樹脂、ポリフェニルエーテル、ガラスなど) を含有する硬化性樹脂組成物を硬化してなるもので形成されたものである。もちろん、本発明に関わる電気絶縁層 (1) は、電気絶縁層と導電体回路とを有する回路基板の最表面の電気絶縁層であってもよい。本発明においては、層間用の電気絶縁層 (1) としては、後述する脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物を硬化してなるものが好適である。電気絶縁層 (1) の表面を塩化チオール酸又はプラズマと接触させ、電気絶縁層間の密着性を高めることもできる。

[0009] 電気絶縁層 (1) の表面に形成された導電体回路 (a) は、導電性金属などの導電体により形成された電気回路であって、その回路構成などは通常の多層回路基板に用いられているものと同じものが使用できる。特に本発明においては、導電性金属が銅である場合に極めて高い密着性を発揮する。電気絶縁層 (1) の表面に導電体回路 (a) を形成する方法としては、めっきやスパッタリングによる方法などが挙げられる。本発明に関わる導電体回路 (a) の表面粗さ  $R_a$  は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$  である。 $R_a$  がこの範囲内にある場合、電気絶縁層との高い密着性が得られる。ここで表面粗さ  $R_a$  は、JIS B0601-1994 で定義される値である。導電体回路 (a) を上述の表面粗さ  $R_a$  の範囲に調整する方法としては、例えば、溶媒蒸散ナトリウム、溶媒蒸散ナトリウムなどの無機過酸アルカリ塩やギ

5

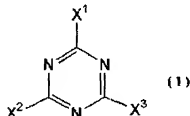
酸、アクリル酸、シュウ酸、クエン酸などの有機酸等が有効成分とする腐食剤を基板に接触させる恒面化処理方法が挙げられる。腐食剤中の有効成分の濃度は、通常0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%であり、処理温度は腐食剤の沸点を考慮して任意に設定でき、通常25～120℃、好ましくは50～100℃であり、処理時間は数秒～60分間、より好ましくは数秒～30分間である。

[0010] 上述してきた電気絶縁層と導電体回路とを有する内層基板の具体例として、プリント配線基板やシリコンウエハ基板などが挙げられる。内層基板の厚みは、通常50μm～2mm、好ましくは60μm～1.6mm、より好ましくは100μm～1mmである。

[0011] 上述した内層基板の表面に形成されたプライマー層は、チオール化合物を主材料とする。本発明で用いるチオール化合物は-SH基を有する化合物であり、好ましくは1または2個の-SH基を有する化合物である。好ましいチオール化合物の具体例としては、2-ジエチルアミノ-4,6-ジメチルカプト-5-トリアジンなどの式(1)で表されるトリアジンチオール化合物又はそのアルカリ金属塩；アメルカプトプロピルトリメチキシランなどの式(2)で表されるメルカプト基を有するアルキル基結合シラン化合物又はそのアルカリ金属塩などが挙げられる。

[0012]

[化5]



[0013] (式(1)中、X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>は、それぞれ独立して-SH、-SR又は-NR'R''(R、R'及びR''は、それぞれ独立して炭素数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基である)であり、これらのうち少なくとも一つは-SHである)

式(1)で表されるトリアジンチオール化合物の中でも、特に高い密着性が得られる点から、一つ又は二つのXが-NR'R''であるトリアジンチオール化合物又はトリアジンモノチオール化合物が好ましく、特に二つのXが-NR'R''であるトリアジンモノチオール化合物が好ましい。また、R'及びR''が炭素数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基であるものが好ましい。

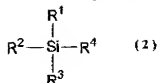
[0014]

[化6]

(4)

特開2003-53879

6



[0015] (式(2)中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立して-OR(Rは炭素数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基である)又は-SHを1つ以上有する炭素数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基であり、これらのうち少なくとも1つは-SHを1つ以上有する炭素数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基である。)

式(2)で表される化合物の中でも、特に密着性及び操作性のバランスが良好な点から、メルカプトアルコキシシランが好ましい。

[0016] 内層基板の表面にプライマー層を形成させるために、チオール化合物と内層基板とを接触させる。接触させる方法は特に制限されない。具体例としては、チオール化合物を水又は有機溶媒に溶かして溶液にした後、数秒間から数分間程度この溶液の中に内層基板を浸漬するディップ法や、この溶液を内層基板表面にスプレー等で塗布するスプレー法などが挙げられる。チオール化合物と内層基板とを接触させた後、乾燥する。乾燥方法は特に制限されず、例えば、30～180℃、好ましくは50～150℃で1分以上、好ましくは5～120分間、オーブン中で乾燥させる方法が挙げられる。導電体回路が銅のような金属である場合、特に、酸化防止の観点から、窒素雰囲気下で乾燥するのが好ましい。

[0017] チオール化合物を溶解する有機溶媒は特に制限されず、テトラヒドロフランなどのエーテル類、エタノールやイソプロパノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、エチルセロソルブアセートなどのセロソルブ類など極性溶媒が好ましい。チオール化合物溶液中のチオール化合物濃度は、特に制限されないが、通常0.01～30重量%、好ましくは0.05～20重量%である。本発明においてプライマー層は、上述のチオール化合物を主材料とするものであり、チオール化合物以外の成分としては、プライマー層形成時に用いるチオール化合物の溶媒中、内層基板とチオール化合物との濡れを向上させる目的で用いる界面活性剤やその他の添加物などが挙げられる。これらの添加物の使用量は、密着性評価の観点からチオール化合物に対して10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは1重量%以下である。

[0018] 電気絶縁層(2)を構成する材料は脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物(以下、単に硬化性樹脂組成物ということがある)を硬化してなるものである。

[0019] 脂環式オレフィン重合体は、脂環式構造を有するオレフィンの重合体である。脂環式構造として

(5)

特開2003-53879

7

は、シクロアルカン構造やシクロアルゲン構造などが挙げられるが、機械的強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造が好ましい。また、脂環式構造としては、単環、多環（環状多環、橋かけ環、これらの組み合わせ多環など）のいずれであっても良い。脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4〜30個、好ましくは5〜20個、より好ましくは5〜15個の範囲であるときに、機械的強度、耐熱性、及び成形性の諸特性が高度にバランスされ好適である。また、本発明で使用される脂環式オレフィン重合体は、適宜、熱可塑性のものである。

〔0020〕脂環式オレフィン重合体は、通常、脂環式構造を有するオレフィン（以下、脂環式オレフィン）ということがある。）由来の繰り返し単位を含有する。脂環式オレフィン重合体中の脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30〜100重量%、好ましくは50〜100重量%、より好ましくは70〜100重量%である。脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の割合が過度に少ないと、耐熱性に劣り好ましくない。脂環式オレフィン由来の繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。

〔0021〕本発明で用いられる脂環式オレフィン重合体は、極性基を有するものが好ましい。極性基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、グリニル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、特に、カルボキシ基又はカルボン酸無水物基が好適である。

〔0022〕脂環式オレフィン重合体は、通常、脂環式オレフィンを付加重合又は開環重合し、そして必要に応じて不飽和結合部分を水素化することによって、或いは芳香族オレフィンを付加重合又は開環重合し、そして当該重合体の芳香族部分を水素化することによって得られる。また、極性基を有する脂環式オレフィン重合体は、例えば、1)前記脂環式オレフィン重合体に極性基を有する化合物を変性反応により導入することによって、2)極性基を含有する単量体を共重合成分として共重合することによって、あるいは3)エステル基などの極性基を含有する単量体を共重合成分として共重合した後、エステル基を加水分解することによって得られる。

〔0023〕脂環式オレフィン重合体を得るために使用される脂環式オレフィンとしては、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-ジメチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビ

シクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-プロペニル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-メトキシ-カルビニル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2-メチルオクタネイト。

〔0025〕ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-1-プロピル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシ-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド、5-シクロヘキシル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、

〔0026〕トリシクロ〔4.3.0.1<sup>2,5</sup>〕デカ-3,7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、トリシクロ〔4.3.0.1<sup>2,5</sup>〕デカ-3-エン、トリシクロ〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>〕ウンデカ-3,7-ジエン、トリシクロ〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>〕ウンデカ-4,7-ジエン、トリシクロ〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>〕ウンデカ-3,8-ジエン、トリシクロ〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>〕ウンデカ-3-エン、テトラシクロ〔7.4.0.1<sup>2,5</sup>.0<sup>2,7</sup>〕トリリカデ-2,4,6-11-テトラエン（別名：1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン）、テトラシクロ〔8.4.0.1<sup>2,5</sup>.0<sup>2,7</sup>〕トリリカデ-3,5,7,12-11-テトラエン（別名：1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン）、〔0027〕テトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕トリリカデ-3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン）、8-メチル-テトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕トリリカデ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕トリリカデ-3-エン、8-メチリデン-テ

トラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] -ド  
デカ-3-エン, 8-エチリデン-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] -ドデカ-3-エン, 8-ビニル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] -ドデカ-3-エン, 8-プロペニル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] -ドデカ-3-エン, 8-メチシカルボニル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] -ドデカ-3-エン, 8-メチル-8-メチシカルボニル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] -ドデカ-3-エン, 8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] -ドデカ-3-エン, 8-カルボキシル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] -ドデカ-3-エン, [0028] 8-シクロペンチル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] -ドデカ-3-エン, 8-シクロヘキサシル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] -ドデカ-3-エン, 8-シクロヘキシル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] -ドデカ-3-エン, 8-フェニル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] -ドデカ-3-エン, ペンタシクロ [6, 5, 1, 1<sup>2, 5</sup>, 0<sup>2, 7</sup>, 0<sup>2, 7</sup>, 0<sup>2, 7</sup>] ペンタデカ-3, 10-ジエン, ペンタシクロ [7, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>10, 13</sup>, 0<sup>2, 7</sup>] -ペンタデカ-4, 11-ジエンのごときノルボルネン系単量体;

[0029] シクロペンテン, シクロヘキセン, 3, 4-ジメチルシクロペンテン, 3-メチルシクロヘキセン, 2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン, シクロオクテン, 3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン, シクロヘプテンのごとき単環のシクロアルケン; ビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサンのごときビニル系縮環式炭化水素系単量体; シクロペンタジエン, シクロヘキサジエンのごとき縮環式共役ジエン系モノマー; などが挙げられる。

[0030] 芳香族オレフィンとしては, スチレン,  $\alpha$ -メチルスチレン, ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

[0031] 脂環式オレフィン及び/又は芳香族オレフィンは, それぞれ単独で, あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0032] 脂環式オレフィン重合体は, 前記脂環式オレフィン及び/又は芳香族オレフィンと, これら共重合可能な単量体とを共重合して得られるものである。脂環式オレフィン又は芳香族オレフィンと共重合可能な単量体としては, エチレン, プロピレン, 1-ブテン, 1-ペンテン, 1-ヘキセン, 3-メチル-1-ブテン, 3-メチル-1-ペンテン, 3-エチル-1-ペンテン, 4-メチル-1-ペンテン, 4-メチル-1-

ヘキセン, 4, 4-ジメチル-1-ヘキセン, 4, 4-ジメチル-1-ペンテン, 4-エチル-1-ヘキセン, 3-エチル-1-ヘキセン, 1-オクテン, 1-デセン, 1-ドデセン, 1-テトラデセン, 1-ヘキサデセン, 1-オクタデセン, 1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレン又は $\alpha$ -オレフィン; 1, 4-ヘキサジエン, 4-メチル-1, 4-ヘキサジエン, 5-メチル-1, 4-ヘキサジエン, 1, 7-オクタジエンなどの共役ジエン; 等が挙げられる。これらの単量体は, それぞれ単独で, あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0033] 脂環式オレフィン又は/及び芳香族オレフィンの重合方法及び必要に応じて行われる水素添加の方法は, 特別な制限はなく, 公知の方法に従って行うことができる。

[0034] 脂環式オレフィン重合体の具体例としては, ノルボルネン系単量体の縮環重合体及びその水素添加物, ノルボルネン系単量体の付加重合体, ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体, 単環シクロアルケン重合体, 縮環式共役ジエン重合体, ビニル系縮環式炭化水素重合体及びその水素添加物, 芳香族オレフィン重合体の芳香族水素添加物などが挙げられる。これらの中でも, ノルボルネン系単量体の縮環重合体及びその水素添加物, ノルボルネン系単量体の付加重合体, ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体, 芳香族オレフィン重合体の芳香族水素添加物が好ましく, 特にノルボルネン系単量体の縮環重合体の水素添加物が好ましい。前記の縮環式オレフィン重合体は, それぞれ単独で, あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。なお, 脂環式オレフィン重合体のなかでも, ノルボルネン系単量体の縮環重合体及びその水素添加物は, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>で表されるオレフィンを共重合して得られるポリオレフィン樹脂とはその構造の違いから異種のポリマーに分類されるものである。

[0035] 脂環式オレフィン重合体は, その分子量によって特に制限されない。脂環式オレフィン重合体の分子量は, シクロヘキサン又はトルエンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定されるポリスチレン換算の重畳平均分子量 (M<sub>w</sub>) で, 通常1, 000~1, 000, 000, 好ましくは5, 000~500, 000, より好ましくは10, 000~250, 000, 000の範囲である。脂環式オレフィン重合体の重畳平均分子量 (M<sub>w</sub>) がこの範囲にあるときは, 耐熱性, 成形物表面の平滑性などがバランスされ好適である。

[0036] 脂環式オレフィン重合体の分子量分布は, シクロヘキサン又はトルエンを溶媒とするGPCで測定される重畳平均分子量 (M<sub>w</sub>) と数平均分子量 (M<sub>n</sub>) との比 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) で, 通常5以下, 好ましくは4以下, より好ましくは3以下である。上記の重畳平均分子

(7)

特開2003-53879

11

12

量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)の範囲及び測定法は、ノルボルネン系重合体に対して適用するが、それに限定されるものではない。また、上記方法で重量平均分子量及び分子量分布が測定できない脂環式オレフィン重合体の場合には、通常の溶融加工法により樹脂層を形成し得る程度の溶融粘度と重合度を有するものを使用することができる。

【0037】脂環式オレフィン重合体のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50℃以上、好ましくは70℃以上、より好ましくは100℃以上、最も好ましくは125℃以上である。

【0038】本発明に用いる硬化性樹脂組成物を構成する硬化剤としては、格別な限定はなく、例えば、イオン性硬化剤、ラジカル性硬化剤又はイオン性及ラジカル性とを兼ね備えた硬化剤等を用いられ、絶縁抵抗性、耐熱性、耐薬品性、及び脂環式オレフィン重合体との相溶性の観点でイオン性硬化剤が好ましい。

【0039】イオン性硬化剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、テトラメチレンペンタミンなどの脂肪族ポリアミン化合物；ジアミノシクロヘキサン、3,4,4',4'-ビス(4-アミノフェニル)トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,8</sup>]デカン；1,3-ジ(アミノフェニル)シクロヘキサン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンなどの脂肪族ポリアミン化合物；4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、 $\alpha,\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1,3-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha,\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン化合物；

【0040】4,4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサン、4,4'-ジアジドカルコン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、2,2'-ジアジドスチレンなどのビスアジド化合物；無水フタル酸、無水マロニトリド、ベンゾフェノントラカルボン酸無水物、ナジック酸無水物、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、無水マレイン酸変性ポリブチレンなどの酸無水物；フマル酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ハイミック酸などのジカルボン酸化合物；1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヒドロキシジヒドロキシジエチルエーテル、トリシクロデカンジメタノールなどのジオール化合物；1,1,1-トリメチロールプロパン等のトリオー

ル；フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどの多価フェノール；ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6,10、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-12、ナイロン-4,6、メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンジレフタルアミド、ポリヘキサメチレンジソフタルアミドなどのポリアミド化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物；

【0041】フェノールノボラック型樹脂エポキシ化合物、クレゾールノボラック型樹脂エポキシ化合物、クレゾール型樹脂エポキシ化合物、ビスフェノールA型樹脂エポキシ化合物、ビスフェノールF型樹脂エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールA型樹脂エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールF型樹脂エポキシ化合物等のグリシジルエーテル型樹脂エポキシ化合物、脂環式樹脂エポキシ化合物、グリシジルエーテル型樹脂エポキシ化合物、グリシジルアミン型樹脂エポキシ化合物、イソシアヌレート型樹脂エポキシ化合物などの常温固体の多価エポキシ化合物などが挙げられる。

【0042】ラジカル性硬化剤としては、例えば、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、1,1-ビス(1-ブチルペルオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(1-ブチルペルオキシ)ブタン、1-ブチルハイドロペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサ-2,5-ジハイドロペルオキシド、シクロペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,  $\alpha,\alpha'$ -ビス(1-ブチルペルオキシ)- $m$ -イソプロピルベンゼン、オクタノイルペルオキシド、イソブチルペルオキシド、ペルオキシジカーボネートなどの有機ペルオキシドなどが挙げられる。

【0043】これらの硬化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合割合は、脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、適宜5~150重量部、好ましくは15~110重量部、より好ましくは30~100重量部の範囲である。

【0044】脂環式オレフィン重合体と硬化剤との硬化反応を促進させるために、硬化促進剤や硬化助剤を使用することもできる。硬化促進剤は、特に限定されない。硬化剤が、例えば多価エポキシ化合物の場合には、第3級アミン系化合物や三官能化有機化合物などが好適である。なかでも、第3級アミン系化合物を使用すると、機械強度に対する疎水性、絶縁抵抗性、耐熱性、耐薬品性が向上する。

【0045】第3級アミン系化合物の具体例としては、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、ジメチルホルムアミドなどの第3級アミン化合物；ピラゾール類、ピリジン類、ピラジン類、ピリミジ



(8)

特開2003-53879

13

14

ン類、インダゾール類、キノリン類、イソキノリン類、イミダゾール類、トリアゾール類などの化合物が挙げられる。これらの中でも、イミダゾール類、特に置換基を有する置換イミダゾール化合物が好ましい。

【0046】置換イミダゾール化合物の具体例としては、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、ビス-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-メチル-2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-ヘフタデシルイミダゾールなどのアルキル置換イミダゾール化合物；2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、ペンゾイミダゾール、2-エチル-4-メチル-1-（2'-シアモノエチル）イミダゾール、2-エチル-4-メチル-1-（2'-3',5'-ジアミノトリアジニル）エチルイミダゾールなどのアリール基やアラルキル基などの置換基を含有する炭化水素系で置換されたイミダゾール化合物などが挙げられる。これらの中でも、置換基含有の置換基を有するイミダゾールが脂環式オレフィン重合体との相溶性の観点から好ましく、特に、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールが好ましい。

【0047】これらの硬化促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。硬化促進剤の配合量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、通常0.001~3.0重量部、好ましくは0.01~1.0重量部、より好ましくは0.03~0.5重量部である。

【0048】硬化助剤は、特に限定されるものではない。例えば、キノジオキシム、ペンゾキノジオキシム、p-tert-ブチルフェニル等のオキシム、ニトロソ系硬化助剤；N,N'-m-フェニルビスマレイミド等のマレイミド系硬化助剤；ジアルファタレート、トリアリルシアメレート、トリアリルイシアメレート等のアリール系硬化助剤；エチレンジアミンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のメタクリレート系硬化助剤；ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどのビニル系硬化助剤等が挙げられる。

【0049】これらの硬化助剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合割合は、硬化剤100重量部に対して、通常1~1000重量部、好ましくは10~500重量部の範囲である。

【0050】本発明に用いる硬化性樹脂組成物には液状エポキシ樹脂を配合させることができる。液状エポキシ樹脂は、溶剤の存在下の常温で液体のエポキシ化合物（あるいは樹脂）である。具体的には、フェノール型液

状エポキシ樹脂として、CAS 58421-55-9、CAS 9003-85-4、CAS 30621-65-9、CAS 89118-70-7、ジプロモクレジルグリンジルエーテル；アミン型液状エポキシ樹脂として、CAS 28768-32-3、既知化学物質3-2792、CAS 2095-06-9、CAS 40027-50-7；アルコール型液状エポキシ樹脂として、CAS 34629-78-2、CAS 29611-97-0、CAS 7-343、CAS 9072-62-2、CAS 30499-70-8、CAS 30583-72-3、CAS 11121-15-6；エステル型液状エポキシ樹脂としては、CAS 27103-66-8、CAS 7195-45-1、CAS 38343-81-4、CAS 38221-25-7、CAS 68475-94-5、CAS 68991-71-9；その他の液状エポキシ樹脂として、CAS 25085-98-7、CAS 29797-71-5、CAS 26616-47-7、CAS 28825-96-9；エポキシ変性液状ゴム（具体的にはエポキシ変性液状ポリブタジエン）、ゴム分散液状エポキシ樹脂、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型液状エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0051】これら液状エポキシ樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合割合は、脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、通常1~100重量部、好ましくは5~80重量部、より好ましくは7~60重量部の範囲である。

【0052】本発明に用いる硬化性樹脂組成物には、所望に応じて、その他の成分を配合することができる。その他の成分としては、脂環式オレフィン重合体以外の重合体や配合剤などが挙げられる。

【0053】脂環式オレフィン重合体以外の重合体としては、例えば、ゴム質重合体や樹脂を挙げることができる。ゴム質重合体は、通常30℃以下のT<sub>g</sub>を有する重合体であり、具体例としては、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ブチルゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレングム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-イソブレン共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン-イソブレン三元共重合体ゴムのようなジエン系ゴム及びこれらジエン系ゴムの水素添加物；エチレン-プロピレン共重合体等のエチレン-α-オレフィン共重合体、プロピレン-その他のα-オレフィン共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム；エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、α-オレフィン-ジエン共重合体、イソブレン-イソブレン共重合体、イソブレン-ジエン共重合体などのα-オレフィン-ジエン系重合体ゴム；ウレタンゴム、ポリエーテルゴム、アクリルゴム、プロピレンオキ

(9)

特開2003-53879

15

サイドゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム；スチレン-ブタジエン、スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン-イソブレン、スチレンブロック共重合体ゴムなどのスチレン系熱可塑性エラストマー及びそれらの水素添加物；ウレタン系熱可塑性エラストマー；ポリアミド系熱可塑性エラストマー；1，2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー；などが挙げられる。

【0054】樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのポリオレフィン；ナイロン66などのポリアミド；エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体；ポリスチレン；ポリカーボネート；アクリル樹脂；ポリイミドなどが挙げられる。

【0055】これらの重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。その他の重合体の配合割合は、脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは70重量部以下、より好ましくは50重量部以下であり、その下限は0重量部である。

【0056】硬化性樹脂組成物の配合剤としては、フィラー、難燃剤、難燃助剤、耐熱安定剤、耐熱安定剤、レバリング剤、難燃防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、乳剤などが挙げられ、その配合割合は、本発明の目的を損わない範囲で適宜選択される。

【0057】内層基板上に電気絶縁層(2)を形成するに際して、上述してきた脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物の溶液又は分散液を内層基板上に塗布した後、溶媒を除去乾燥して硬化性組成物の塗布層を形成した後、当該組成物を硬化させることもできる。硬化性樹脂組成物をフィルム又はシートに成形し、そのシート又はフィルムを加熱圧着等により内層基板上に重ね合わせた後に、硬化する、乾燥後の平滑性が確保でき、多層形成が容易な点から好ましい。ここで電気絶縁層(2)の厚みは、通常0.1〜200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1〜150 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは10〜100 $\mu\text{m}$ である。

【0058】硬化性樹脂組成物をシート又はフィルムに成形する方法は特に限定されないが、本発明においては溶液キャスト法や溶融キャスト法で成形するのが好ましい。溶液キャスト法では、硬化性樹脂組成物の溶液又は分散液を支持体に塗布した後に、溶媒を乾燥除去する。

【0059】本発明の硬化性樹脂組成物を溶融又は分散させるために使用する溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系溶

媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒などを挙げることができる。これらの溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0060】これらの溶媒のなかでも、高沸点配へる極め込み性に優れ、気泡等を生じさせないものとして、芳香族炭化水素系溶媒や脂環式炭化水素系溶媒のような非極性溶媒と、ケトン系溶媒のような極性溶媒とを混合した混合溶媒が好ましい。これらの非極性溶媒と極性溶媒の混合比は適宜選択できるが、重量比で、通常5：95〜95：5、好ましくは10：90〜90：10、より好ましくは20：80〜80：20の範囲である。

【0061】溶媒の使用量は、厚みの制御や平滑性向上などの目的に応じて適宜選択されるが、硬化性樹脂組成物の溶液又は分散液の固形分濃度が、通常5〜70重量％、好ましくは10〜65重量％、より好ましくは20〜60重量％になる範囲である。

【0062】硬化性樹脂組成物の溶媒中への分散又は溶解方法は、高圧に置けばよく、例えば、攪拌子とマグネチックスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスパーゼーション、超音波探針機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロールなどを使用する方法などで行うことができる。

【0063】溶液キャスト法に使用する支持体として、樹脂フィルム(キャリアフィルム)や金属箔などが挙げられる。樹脂フィルムとしては、通常、熱可塑性樹脂フィルムが用いられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアクリレートフィルム、ナイロンフィルムなどが挙げられる。これら樹脂フィルムの中、耐熱性及び耐薬品性、損傷後の剥離性などの観点からポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等が好ましい。金属箔としては、例えば、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などが挙げられる。導電性が良好で安価である点から、銅箔、特に電解銅箔や圧延銅箔が好適である。支持体の厚さは特に制限されないが、作業性等の観点から、通常1 $\mu\text{m}$ 〜150 $\mu\text{m}$ 、好ましくは2 $\mu\text{m}$ 〜100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは3〜50 $\mu\text{m}$ である。

【0064】塗布方法として、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコートなどの方法が挙げられる。また溶媒の除去乾燥の条件は、溶媒の種類により適宜選択され、乾燥温度は、通常20〜300℃、好ましくは30〜200℃であり、乾燥時間は、通常30秒〜1時間、好ましくは1分〜30分である。

【0065】フィルム又はシートの厚みは、通常0.1

(10)

特開2003-53879

17

～150 μm、好ましくは0.5～100 μm、より好ましくは1.0～80 μmである。なお、フィルム又はシートを単独で得た場合には、支持体上にフィルム又はシートを形成した後、支持体から剥離する。

〔0066〕硬化性樹脂組成物を形成してなるフィルム又はシートを内層基板上に積層するには、通常、支持体付きのフィルム又はシートを、当該フィルム又はシートが内層基板上に接するように重ね合わせ、加圧ラミネータ、加圧プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータなどの加圧機を使用して加熱圧着する。加熱圧着は、両面の均め込み性を向上させ、気泡等の発生を抑えるために真空中で行うのが好ましい。加熱圧着時の温度は、通常30～250℃、好ましくは70～200℃、圧着力は、通常10 kPa～20 MPa、好ましくは100 kPa～10 MPa、圧着時間は、通常30秒～5時間、好ましくは1分～3時間であり、通常100 kPa～1 Pa、好ましくは40 kPa～10 Paに雰囲気圧を減圧する。

〔0067〕硬化性組成物を硬化させるために、通常、硬化性組成物を加熱する。硬化性の種類に応じて硬化条件は適宜選択されるが、硬化させるための温度は、通常30～400℃、好ましくは70～300℃、より好ましくは100～200℃であり、硬化時間は、通常0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間である。前記支持体付きフィルム又はシートを内層基板上に積層させた場合には、前記支持体が付いたままで、硬化性組成物からなるフィルム又はシートを加熱し硬化させてもよいが、通常は、前記支持体を剥がした後、硬化性組成物からなるフィルム又はシートを加熱し硬化させる。

〔0068〕支持体付きフィルム又はシートを内層基板上に積層させた場合は、支持体を全て除去し、該フィルム又はシートを硬化させた後に、次に詳述するように導電体回路(b)を形成させる。支持体が導電性金属箔の場合、当該金属箔の一部又は全部を残して、そのまま導電体回路(b)として利用することもできる。このようにして内層基板上にプライマー層と電気絶縁層(2)とを形成させ、電気絶縁層(2)が導電体となつた回路基板を最終的な回路基板として得た場合、電気絶縁層(2)はソルダーレジスト層として機能する。

〔0069〕電気絶縁層(2)上に新たな導電体回路を形成する方法に特別な制限はないが、例えば、次の方法が挙げられる。すなわち、電気絶縁層(2)にビアホール形成用の開口を形成し、次いで、この電気絶縁層(2)表面とビアホール形成用開口の内壁面にスパッタリング等のドライプロセス(乾式めっき法)により金属薄膜を形成した後、金属薄膜上にめっきレジストを形成させ、更にその上に電解めっき等の湿式めっきによりめっき膜を形成する。このめっきレジストを除去した後、エッチングにより金属薄膜と電解めっき膜からなる導電体回路(b)を形成する。電気絶縁層(2)と導電体回

路(b)との密着性を高めるために、電気絶縁層(2)の表面を過マンガン酸やクロム酸等の酸と接触させ、あるいはプラズマ処理等を施すことができる。導電体回路(a)と導電体回路(b)との間を接続するビアホール形成用の開口を電気絶縁層(2)に形成させる方法は、ドリル、レーザー等の物理的処理等によってもよい。硬化性組成物をマスキングして光硬化させ、未硬化部分を取り除く、いわゆるフォトリソグラフィによってよい。これらの方法のうち、絶縁層の特性を低下せず、より微細なビアホールを形成することができるという観点から、炭酸ガスレーザー、エキシマレーザー、UV-YAGレーザー等のレーザーによる方法が好ましい。また、上記回路基板において、導電体回路の一部は、金属電源層や金属グラウンド層、金属シールド層になつていてもよい。

〔0070〕このようにして内層基板上にプライマー層と電気絶縁層(2)とを形成させ、電気絶縁層(2)が最表面となつた回路基板を最終的な回路基板として得た場合、電気絶縁層(2)はソルダーレジスト層として機能する。本発明においては、電気絶縁層(2)及び導電体回路(b)を形成して得られた基板を、新たな内層基板として、新たなプライマー層、電気絶縁層及び導電体回路を逐層にも積層することができる。

〔0071〕本発明の回路基板は、コンピュータや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用できる。特に、微細配線を有するものは高密度プリント配線基板として、高速コンピュータや、高周波領域で使用する携帯端末の配線基板として好適である。

〔0072〕

〔実施例〕以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

〔0073〕(1)分子重(重量平均分子量M<sub>w</sub>、数平均分子量M<sub>n</sub>)

トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定した。

(2)水素化率及びカルボキシル基含有率  
水素添加剤の重合体中の不飽和結合のモル数に対する水素添加率(水素添加添加率)及び重合体中のカルボキシル基の数に対する(水素)アレン酸残基のモル数の割合(アレン酸残基含有率)は<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより測定した。

(3)ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)

示差走査熱分析法(DSC法)により測定した。

(4)表面粗さ(R<sub>a</sub>)

JIS B 6811-1994に従って、触針式表面粗さ測定器を用いて、カットオフ値0.8 mm、測定の評

(11)

特開2003-53879

19

幅長さ4mm、肘計の曲率半径2mm、測定力0.7mNにて測定した。

【0074】(5) 密着性

回路基板A又は多層回路基板Bを-55℃ガルゲン溶液に5分間、次いで125℃ガルゲン溶液に5分間浸漬することを1サイクルとしこれを連続100サイクル処理した後、JIS K 5400に定めるXカットテープ法に従い測定を行いJIS K 5400のXカットテープ法に定める評価点を以下の基準にて評価した。

○：8点以上； △：8点未満4点以上； ×：4点未満

(6) 外観検査

多層回路基板Cを-55℃ガルゲン溶液に5分間、次いで125℃ガルゲン溶液に5分間浸漬することを1サイクルとしこれを連続100サイクル処理した後、多層回路基板Dの外観検査を光学顕微鏡を用いて基板全体を観察し、以下の基準にて評価した。

○：彫れなし； △：彫れ1μm以上、10μm未満； ×：彫れ10μm以上

(7) 層間絶縁抵抗性

回路基板Dを、直線電圧5.5Vを印加した状態で、120℃、飽和蒸気条件下に放置し、100時間後に層間の電気絶縁抵抗値を測定した。電気絶縁抵抗値が10<sup>4</sup>オーム以上であり、短絡していないものは○、電気絶縁抵抗値が10<sup>4</sup>オーム以上10<sup>5</sup>オーム未満であり、短絡していないものは△、短絡しているものは電気絶縁抵抗値に関わらず×と評価した。

【0075】(製造例) 8-エチルテトラシクロ

[4, 4, 0, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>2</sup>, 1<sup>2</sup>] -ドデカ-3-エンを開環重合し、次いで水素添加反応を行い、数平均分子量(M<sub>n</sub>)=31.0、重平均分子量(M<sub>w</sub>)=55.5、30℃、T<sub>g</sub>≈約140℃の水素化重合体を得た。得られた水素化重合体の水素化率は99%以上であった。この水素化重合体100部、無水マレイン酸4部及びジシクロミルバールオキシド5部を1-ブチルベンゼン250部に溶解し、140℃で8時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を1000部のイソプロピルアルコール中に注ぎ、反応生成物を凝固させ、得られた固形分を100℃で20時間真空乾燥して、マレイン酸変性水素化重合体を得た。このマレイン酸変性水素化重合体の分子量はM<sub>n</sub>=33, 200、M<sub>w</sub>=68, 300でT<sub>g</sub>は170℃であった。マレイン酸変性含有率は25モル%であった。

【0076】得られたマレイン酸変性水素化重合体100部、1, 3-ジアルキル-5-グリンシリンシニアレート50部、ジシクロミルバールオキシド5部、1-ブチル-2-フェニルミルバール0.3部、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンジリアゾール5部及び水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名：EPICLON E

20

XA-7015、大日本インキ株式会社製、エポキシ当量=210g) 20部をキシレン175部及びシクロペンタノン117部からなる混合溶媒に溶解させてウェスを得た。

【0077】(実施例1) 製造で得られたウェスを孔径5.0μmのポリエチレンテトラレート製精密フィルターで過した後、ダイコターを用いて、300mm角の厚さ75μmのポリエチレンテトラレートフィルム(キャリアフィルム)に塗工し、その後、真空オーブン中、100℃で10分間乾燥させ、樹脂厚み40μmのキャリアフィルム付きドライフィルムを得た。

【0078】一方、配線幅及び配線間距離が75μmで、配線厚さが18μmの導電体回路と、直径0.2mmのめっきスルーホールとを形成した厚さ約0.8mmのコア基板を用意した。亜塩素酸ナトリウム100部、水酸化ナトリウム13部及び三リン酸ナトリウム17部をイオン交換水1687部に溶解させた腐食剤溶液に、このコア基板を、90℃で5分間浸漬させて基板の銅表面を酸化させ、アンカーを形成する処理(粗面化処理)を行った。処理後の銅基板表面の表面粗さ(R<sub>a</sub>)は1.0μmであった。

【0079】次に、2-ジ-n-ブチルアミノ-4, 6-ジメチルカプト-オートリアジンの0.1重量%イソプロピルアルコール溶液を調製し、この溶液に前述の粗面化処理後のコア基板を25℃で1分間浸漬した後、90℃で15分間、真空乾燥させたオープン中で乾燥させてプライヤー層を形成させて、内層基板を得た。

【0080】この内層基板の両面に、先にも用意したキャリアフィルム付きドライフィルムを、樹脂面が内側となるように重ね合わせた。これを、真空ラミネータを用いて200Paに减压した後、一次プレスとして耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空ラミネータを用い、温度110℃、圧力0.5MPaで80秒間加熱圧着した。次いで、真空ラミネータを用いて200Paに减压した後、二次プレスとして耐熱ゴム製プレス板を上下に備え且つその内側に1.0mm SUS板を備えた真空ラミネータを用い、温度130℃、圧力1.0MPaで60秒間加熱圧着した。そして、キャリアフィルムのみを剥がした後、基板を真空オーブン中で150℃、120分間加熱し、次いで180℃、120分間加熱して、樹脂を硬化させて内層基板上に電気絶縁層を形成し、絶縁層を有する積層体を得た。次いで得られた当該積層体の絶縁層部分に、UV-ヤグレーザー(第三高調波)を用いて、直径30μmの層間接続のビアホールを形成し回路基板Aを得た。

【0081】得られた回路基板Aを水洗、乾燥させた後、周波数13.56MHz、出力100W、ガス圧0.8Paのアルゴンプラズマに、基板表面温度を約130℃に維持して、10分間さらした。次にプラズマ処理された回路基板Aを出力500W、ガス圧0.8Paでニ

21

ッケルスパッタ処理し、厚さ0.1 μmのニッケル膜を形成させ、次いで出力500 W、ガス圧0.8 Paで銅スパッタ処理し、厚さ0.3 μmの銅薄膜を形成させて、金属薄膜を有する積層板を得た。この積層板表面に市販の感光性ドライフィルムを熱圧着して貼り付け、さらに、このドライフィルム上に所定のパターンのマスクを密着させ露光した後、現像してレジストパターンを得た。次にレジスト非形成部分に電解銅めっきを施し厚さ18 μmの電解銅のめっきを形成させた。次いで、レジストパターンを酸液にて溶解除去し、塩化第二銅と塩酸混合液によりエッチング処理を行うことにより、前記金属薄膜及び電解銅のめっきからなる配線パターンを形成した。そして最後に、170℃で30分間アニール処理をして配線パターン付き積層板を得た。

【0082】得られた配線パターン付き積層板表面を前述と同様に塩酸化処理することによりアンカーを形成させた。次いで、前述と同様にプライマー層を形成し、更に前述と同様に電気絶縁層を有する積層板を得た。次いで得られた当該積層板の絶縁層部分に、前述と同様に直径30 μmの電筒接続のビアホールを形成することにより両面合計4層の多層回路基板Bを得た。

【0083】得られた多層回路基板Bの絶縁層上に、前述と同様に導電層を形成し、最外層の配線パターンを形成した。得られた多層基板に前述のキャリアフィルム付きドライフィルムを樹脂層が内側となるようにして両面に重ね合わせた。次いで、前述同様真空アミナーを用いて、200 Paに減圧した後、温度130℃、圧力0.5 MPaで60秒間加熱圧着した。そして、キャリアフィルムのみを剥がした後、真空オーブン中で180℃、80分間加熱して樹脂を硬化させた。次いでUV-YAGレーザー（第三高調波）を用いて半田パッド部分を開口させ、ソルダーレジスト層を形成した多層回路基板Cを得た。

【0084】層間絶縁性試験用の多層回路基板Dを得るため、上述と同じ方法により回路基板Aを得た。次いで、電気絶縁層上にJPCA規格のJPCA-BU01における9.1.2）層間マイグレーション評価用パターンに従って配線パターンを形成した。その後JPCA規格のJPCA-BU01における9.1.2

2）層間マイグレーション評価用パターンに従って配線パターンを形成し、多層回路基板Dを得た。これらの多層回路基板について、密着性、外観検査及び層間絶縁抵抗性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0085】（実施例2）前記実施例1において、2-ジ-n-ブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-ス-トリアジンの0.1重量%イソプロピルアルコール溶液の

(12)

特開2003-53879

22

代わりにγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランの0.1重量%イソプロピルアルコール溶液を用いてプライマー層を形成したこと以外は実施例1と同様に、多層回路基板A～Dを作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0086】（比較例1）前記実施例1において、プライマー層を形成しないこと以外は実施例1と同様に、多層回路基板A～Dを作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0087】（比較例2）前記実施例1において、2-ジ-n-ブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-ス-トリアジンの0.1重量%イソプロピルアルコール溶液の代わりにγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの1重量%水溶液を用いてプライマー層を形成したこと以外は実施例1と同様に、多層回路基板A～Dを作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0088】（比較例3）n-ブチルアクリレート26.8部、ステレン5.2部及びアクリル酸26.8部を、アジビスイソプロピロニトリル存在下、エチルメチルケトンとエタノールの7:3（重量比）混合溶媒中で重合し、アクリル系重合体を得た。これにハイドロキノン0.23部を添加し微量の空気を吹き込みながら、N,N-ジメチルベンジルアミン1.5部及びグリニジメチルタクリレート14.7部を加え温度77℃で10時間保持し、重量平均分子重約30000、粘度2.5 mPa・s、不飽和基含有量0.9 mol% / Kgのカルボキシル基を含有するペースポリマーを得た。当該ペースポリマー30部、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート（商品名：アクロックス、M210東亜合成株式会社製）10部、炭素化エポキシメタクリレート40部、トリアールリン酸7部及び熱重合開始剤2部を混合した。この混合物に、アクリル酸性子（商品名：F-351、ゼオン化成社製）をメチルエチルケトンに分散させた分散液（固形分約20%）100部を添加し、ホモジナイザーを用いて混合し樹脂組成物を得た。この組成物にメチルエチルケトンを添加して、BM型粘度計により測定される25℃での粘度を約700 cPに調整し、孔径5.0 μmのポリエチレンテレフタレート製精密フィルターを用いて濾過し樹脂ワニスを得た。実施例1で用いた硬化樹脂組成物のワニスの代わりに、この樹脂ワニスを用いたこと以外は実施例1と同様に、多層回路基板A～Dを作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0089】

【表1】

23

(13)

特開2003-53879

24

(表 1)

	冷熱衝撃後の密着性		外観検査	
	図層基板A	多層回路基板B	多層回路基板C	層間絶縁抵抗値 多層基板D
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
比較例 1	×	×	○	○
比較例 2	×	×	○	○
比較例 3	○	○	×	×

【0090】この結果から、内層基板にチオール化合物 \*い密着性を確保し、層間絶縁抵抗値にも優れた多層基板を接触させてグライマー層を形成させることにより、高\*10 を得ることができることが判る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AH03C AH04C AK800 AR09A  
 BA04 BA07 BA19A BA100  
 DD07B EJ000 EJ35C G043  
 J0120 J0018 J004A J0040  
 J111 YY000  
 5E345 AA12 AA16 AA43 CC08 CC09  
 CC32 CC37 CC60 DD03 DD17  
 DD32 EE02 GG15